

No title available.

Patent Number: DE19633476

Publication date: 1998-02-26

Inventor(s): KAKUSCHKE ROLF DR (DE); REICHWALD KERSTIN (DE); STOYE HARTMUT (DE); WEIWAD DIETER (DE); RAPTHEL INNO DR (DE); ROM CHRISTEL (DE)

Applicant(s):: BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH (DE)

Requested
Patent: ☐ DE19633476Application
Number: DE19961033476 19960820Priority Number
(s): DE19961033476 19960820IPC
Classification: C08L3/06 ; C08J3/20 ; C08L69/00 ; C08L67/00 ; C08J11/00 ; B65D65/46EC
Classification: C08L3/06, C08L69/00Equivalents: ☐ WO9807782

Abstract

According to the invention the materials consist of blends of starch esters and aliphatic straight-chained or branched polycarbonates in a ratio of 5:95 to 95:5. Instead of usual softeners for starch esters so-called secondary softeners, which act at the same time as compatibility mediators, are used. The manufactured blends are distinguished by good migration values.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



23

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫

Offenlegungsschrift

⑩

DE 196 33 476 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:

C 08 L 3/06

C 08 J 3/20

C 08 L 69/00

C 08 L 67/00

C 08 J 11/00

B 65 D 65/46

⑳ Aktenzeichen: 196 33 476.4

㉑ Anmeldetag: 20. 8. 96

㉒ Offenlegungstag: 26. 2. 98

DE 196 33 476 A 1

㉗ Anmelder:

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258
Schkopau, DE

㉘ Erfinder:

Rapthel, Inno, Dr., 06124 Halle, DE; Rom, Christel,
06116 Halle, DE; Stoye, Hartmut, 06110 Halle, DE;
Kakuschke, Rolf, Dr., 06126 Halle, DE; Weiwad,
Dieter, 06122 Halle, DE; Reichwald, Kerstin, 06114
Halle, DE

㉙ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	42 28 016 C1
DE	195 19 495 A1
DE	195 16 361 A1
DE	44 43 539 A1
DE	44 11 051 A1
WO	96 17 888 A1
= DE	44 43 539 A1

㉚ Bioabbaubare thermoplastisch verformbare Materialien für Lebensmittelverpackungen

㉛ Die erfindungsgemäßen Materialien bestehen aus Blends von Stärkeestern und aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Polycarbonaten im Verhältnis 5 : 95 bis 95 : 5. Anstelle der üblichen Weichmacher für Stärkeester kommen sogenannte sekundäre Weichmacher zum Einsatz, die gleichzeitig die Funktion eines Verträglichkeitsvermittlers übernehmen. Die hergestellten Blends zeichnen sich vor allem durch günstige Migrationswerte aus.

DE 196 33 476 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 702 069/110

6/27

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Formmassen für die Herstellung von bioabbaubaren bzw. kompostierbaren thermoplastisch verformbaren Materialien, die sich insbesondere für den Einsatz im Bereich Lebensmittelverpackungen, Fast food etc. eignen und aus biologisch abbaubaren bzw. kompostierbaren Blends, insbesondere aus Stärkeestern und Polyestern und weiteren biologisch verträglichen Zusätzen bestehen.

Ressourcenverknappung und wachsende Müllberge lassen die Nachfrage nach biologisch abbaubaren Werkstoffen bzw. Werkstoffen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe auf Gebieten, die bisher herkömmlichen thermoplastischen Kunststoffen vorbehalten waren, stetig wachsen.

Die bisher bekannten bioabbaubaren Werkstoffe zeigen, daß der Einsatz solcher Materialien auf vielen Gebieten möglich ist. Es ist aber nach wie vor schwierig, die breiten Eigenschaftsspektren, die für herkömmliche Kunststoffe bekannt sind, mit neuen, umweltverträglichen Werkstoffen abzudecken. Hinzu kommen oft noch zu hohe Kosten, die ihren breiten Einsatz bisher verhindern.

Ein Lösungsansatz, der beiden Forderungen, biologische Abbaubarkeit und niedrige Produktionskosten, gerecht wird, wurde in der jüngeren Vergangenheit im Einsatz von Stärke und Stärkederivaten gesehen.

Blends aus Stärke bzw. Stärkederivaten und synthetischen Polymeren sind allgemein bekannt (u. a. DE 42 37 535).

Sofern Stärkederivate beschrieben sind, beziehen sich die entsprechenden Angaben auf niedrig substituierte Produkte mit einem DS (Degree of Substitution) < 1 .

Als Copolymere werden u. a. eingesetzt: EVOH, Poly- ϵ -caprolacton, Polyhydroxybuttersäure, Ethylcellulose, spezielle Polyamide oder Polyesteramide.

Da Stärke bzw. niedrig substituierte Stärkederivate in diesen Blends meist die Hauptkomponente sind, resultieren für die daraus hergestellten Produkte eine Reihe von Problemen bei der Anwendung:

- Die verwendeten Weichmacher sind meist hydrophil und migrieren im wäßrigen Medium sehr schnell. Das wiederum verbietet Anwendungen im Lebensmittelbereich.
- Die Nichtmischbarkeit der Komponenten bedingt daß es sich nicht um klare durchsichtige Massen handelt.
- Die erreichten Wärmeformbeständigkeiten reichen oftmals für die angestrebten Anwendungsgebiete nicht aus.

Für höher substituierte und damit wasserunempfindliche Ester der Stärke ($DS > 1,8$) wird in der DE 41 14 185 ein Coester mit länger-kettigen Fettsäuren vorgeschlagen, der mittels Weichmachern, wie Zitronensäureethylester, Glycerinacetat und Milchsäureester verarbeitet wird.

In EP 0638609 wird ein Blend aus Stärkeacetat ($DS\ 1,8-2,6$) und Polyethylenglycol (MG 200—2000) unter Verwendung verschiedener Hilfsmittel vorgeschlagen.

Beide Varianten zeigen eine erhebliche Verbesserung der Wasserstabilität, das Problem der Migration wasserlöslicher Bestandteile ist aber noch nicht ausreichend gelöst. Auch die Wärmeformbeständigkeit ist für viele Anwendungen zu niedrig.

In DE 44 43 539 werden Blends aus Stärkeestern und Polyalkylencarbonaten vorgeschlagen. Die dort vorgeschlagene Lösung mit Weichmachergemischen von Polyalkylenglykolen als primäre Weichmacher für Stärkeacetat und einer zweiten, sekundären Weichmacherkomponente zur Verträglichkeitsermittlung zwischen den beiden Polymerkomponenten bringt erhebliche Vorteile bezüglich der mechanischen Eigenschaften und der Wasserbeständigkeit der Produkte.

Noch nicht befriedigend sind diese Varianten hinsichtlich Weichmachermigration und Wärmeformbeständigkeit.

Damit können viele für die angestrebte Produktgruppe interessante Anwendungsgebiete nicht berücksichtigt werden.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, mit ökonomisch vertretbarem Aufwand Materialien bereitzustellen, die biologisch abbaubar und thermoplastisch verarbeitbar sind sowie aufgrund geringerer Migrationswerte für Anwendungen im Lebensmittelbereich oder aufgrund ihrer verbesserten Witterungsstabilität und erhöhter Wärmeformbeständigkeit für Anwendungen im Freiluftbereich und/oder in der Erde geeignet sind.

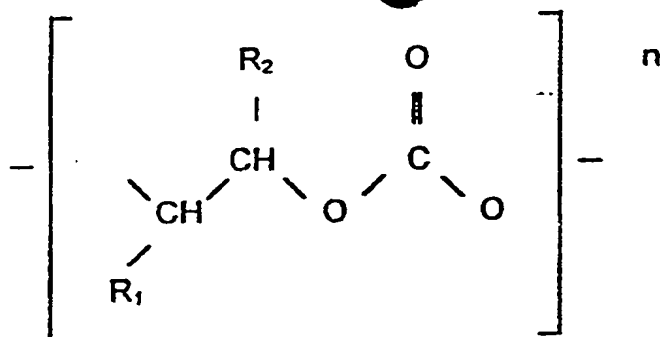
Die erfindungsgemäßen Blends bestehen aus Stärkeestern, die auf Stärken basieren, die einen Amylopekttingehalt von 20—80% aufweisen, vorzugsweise Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad 1,5—2,6, vorzugsweise 1,8—2 und aliphatischen Polycarbonaten mit oder ohne Zusatz von Oxydicarbonsäuren und/oder Oxytricarbonsäuren mit 2—10 C-Atomen im Verhältnis 100 : 2 bis 1000 : 1 Stärkeester zu polyfunktioneller Carbonsäure unter Verwendung von Weichmachern und üblichen Zusätzen.

Anstelle der bisher üblichen Weichmacher für Stärkeacetat kommen sogenannte sekundäre Weichmacher für Stärkeacetat zum Einsatz, die gleichzeitig die Funktion eines Verträglichkeitsvermittlers übernehmen.

Als solche sekundäre Weichmacher kommen vorzugsweise biologisch kompatible Verbindungen in Betracht.

Gut eignen sich Ester von Polyolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren oder Ester von polyfunktionellen Carbonsäuren mit kurzkettigen Alkanolen. Das Gewichtsverhältnis der Carboxylatgruppen zu den CH_2 - und CH_3 -Gruppen kann zwischen 1 : 0,5 bis 1 : 4, vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 : 2 betragen. Dazu gehören zum Beispiel Zitronensäuretrialkyl(-ethyl oder -butyl)ester, Glycerincarboxylate(-tributyrat), Adipinsäureester mit C_1 - bis C_5 -Alkoholen, Triethylenglykoltriacetat.

Die aliphatischen Polycarbonate sind Kohlensäureestergruppen enthaltende Polymere, deren chemischer Aufbau der Formel



entspricht, wobei R_1 und R_2 Wasserstoff und geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_4 -Alkylengruppen sind, untereinander gleich oder unterschiedlich oder miteinander verbunden sein können und $n = 250-10\,000$, vorzugsweise $350-3000$ ist.

Besonders günstig ist die Verwendung von Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylencarbonat.

Aus Gründen der besseren biologischen Abbaubarkeit sollte vorrangig Polyethylencarbonat (PEC) eingesetzt werden.

Der Einsatz von Polypropylencarbonat (PPC) und Polybutylencarbonat (PBC) bietet sich u. a. bei Formkörpern an, die über relativ lange Zeiträume (2-8 Jahre) bestimmte mechanische Eigenschaften aufweisen sollen, danach jedoch beispielsweise im Boden der Verrottung überlassen werden können.

Die erfindungsgemäßen Gemische können auch übliche Füllstoffe und Pigmente wie z. B. Talkum, Kreide, Titandioxid, Cellulosepulver oder Stärke in der Größenordnung 0-30% bezogen auf die Gesamtmasse enthalten.

Das Verhältnis Stärkeester zu aliphatischen Polycarbonaten kann 5 : 95 bis 95 : 5 betragen. Der Anteil der Additive und Weichmacher sollte 0 bis 15 Masse-%, vorzugsweise 3 bis 12 Masse-% betragen.

Um die beschriebenen Formmassen herzustellen, ist es zweckmäßig, daß die festen Komponenten in einem Schnellmischer vorgelegt und während des intensiven Mischens die flüssigen Komponenten im Sprühverfahren zugesetzt werden. Anschließend können diese Mischungen extrudiert und granuliert werden. Ebenso ist ein direktes Zudosieren der Weichmacherkomponente in den Extrusionsprozeß bzw. eine getrennte Zugabe aller Teilkomponenten möglich. Auf diese Weise hergestellte Granulate können bei Temperaturen von 130°C bis 180°C auf herkömmlichen Spritzgußmaschinen verarbeitet werden. Die resultierenden Produkte sind weitgehend wasserunempfindlich, obwohl sie noch eine Wasseraufnahme von 5-10% aufweisen.

Bei Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß die wesentlichen mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Blends über einen für viele Anwendungszwecke relevanten Zeitraum von 1 Jahr erhalten werden, bei Einsatz von PPC über 2-3 Jahre.

Die Migrationswerte in verschiedenen Testlebensmitteln werden durch eine erfindungsgemäße Gestaltung der Blends weit unter die gesetzlich zulässigen Grenzwerte gesenkt.

Je nach Gestaltung der Blends lassen sich beispielsweise auch durchsichtige Gegenstände formen. Dabei sind die eingesetzten Mengen Polyalkylencarbonate in weiteren Bereichen, die der anderen genannten Blendkomponenten in geringerem Maße variierbar.

Eine hohe Wärmeformbeständigkeit wird erreicht, indem die Weichmacheranteile gering gehalten werden. Ein Vorzug der hier vorgeschlagenen Vorgehensweise ist, daß sich die beschriebenen Mischungen auch dann noch sehr gut verarbeiten lassen und auch gute mechanische Kennwerte zeigen.

Zur Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Mischungen wurden Spritzgußkörper hergestellt. Die Zusammensetzung der einzelnen Proben ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 2 enthält einige der wesentlichen Kennwerte der angeführten Beispiele. Die Kennwerte wurden an den o. g. Prüfkörpern wie folgt ermittelt:

Schmelzindex (150°C , 2,16 kp, MFI)	DIN ISO 1133
Schlagbiegefestigkeit	DIN 53 488
Biegefestigkeit	DIN 53 452
Biege-E-Modul	DIN 53 457
Zugfestigkeit	DIN 53 455
Reißfestigkeit	DIN 53 455
Reißdehnung	DIN 53 455
Kugeldruckhärte	DIN ISO 2039
HDTA (1,82)	DIN 53 461

Die Migration wurde nach EG-Richtlinie 9318, EWG (Durchführung nach ASU B 80.30-1-3 EG) 1 h bei 70°C jeweils in Wasser und in Öl geprüft. An den Beispielen ist deutlich zu erkennen, daß die nach der vorgeschlagenen Verfahrensweise hergestellten Muster vor allem bessere Migrationswerte aufweisen.

Aber auch die Schlagbiegefestigkeit und die Reißdehnung sind zum Teil deutlich verbessert.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Beispielmischungen

Beispiel	Stac [Ma.-%]	Weich- macher			Stabilisator			Blend- komponente		Füllstoff/ Pigmente	
		prim. Art	Anteil [Ma.-%]	sec. Art	Anteil [Ma.-%]	Art	Anteil [Ma.-%]	Art	Anteil [Ma.-%]	Art	Anteil [Ma.-%]
1 vergl.	83,3	PEG 400	18,5	/	/	WS	0,2	/	/	/	/
2 vergl.	62,2	PEG 400	18,7	/	/	WS	0,3	/	/	Talkum	18,7
3 vergl.	55,7	PEG 400	20	/	/	WS	0,3	PEC	24	/	/
4 vergl.		PEG 400	/	/	/	/	/	PEC	/	/	/
5 erf.gem.	37	/	/	TBC	11,9	WS	0,2	PEC	37	Talkum	13,9
6 erf.gem.	50	/	/	TBC	10	/	/	PEC	40	/	/
7 erf.gem.	55,4	/	/	ADE	11,1	WS	0,3	PEC	33,2	/	/
8 erf.gem.	55,4	/	/	TB	11,1	WS	0,3	PEC	33,2	/	/
9 erf.gem.	55,4	/	/	SDE	11,1	WS	0,3	PEC	33,2	/	/
10 erf.gem.	70	/	/	TB	10	WS	0,2	PPC	19,8	/	/

Stac = Stärkeacetat DS 2,20
 PEG 400 = Polyethylenglykol, MG 400
 TBC = Tributylcitrat
 ADE = Adipinsäurediethylester
 TB = Tributyrin
 PEC = Polyethylencarbonat
 CDE = Sebacinsäurediethylester
 PPC = Polypropylencarbonat

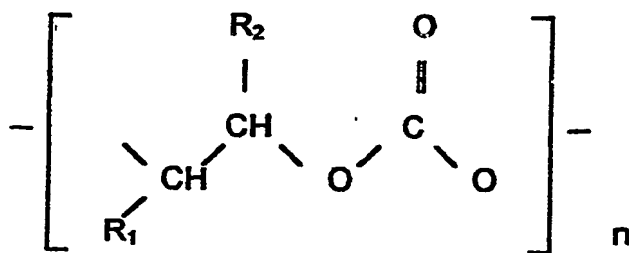
Tabelle 2

Prüfwerte der aus den Mischungen hergestellten Muster

Prüfwerte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Probenbezeichnung										
Migration in Wasser [mg/dm ²]	239	123	23	33	0,6	0,5	10,3	2,1	1,1	8,3
Migration in Öl [mg/dm ²]	21	18	6	5	0	0	0	0	0	0
Schlagblegefestigkeit [KJ/m ²]	4,1	18,6	36	12,9	18,2	12,8	27,5	19,4	8,1	15,3
Grenzblegefestigkeit [Mpa]	48,8	36,3	25,3	32,9	45,1	42,5	32,6	27,7	44,8	36,1
E-Modul [Mpa]	1581	2307	820	1605	2118	1380	971	919	1440	1280
Zugfestigkeit [Mpa]	22,5	28,0	15,4	35,6	23,0	21,1	18,3	22,9	28,7	29,6
Reißfestigkeit [Mpa]	8,3	26,4	13,8	28,6	18,5	17,7	10,1	17,1	18,0	24,0
Reißdehnung [%]	5,0	2,2	86	18,6	2,5	3	52	85,6	8	13
Kugeldruckhärte 30" [N/mm ²]	70	59	38	58	62	51	25	29	61	48
MFI (150 °C/2,16 kp)	5,6	5,9	11,7	12,3	1,5	0,3	1,9	0,4	1,2	0,5
HDT(A)	46	49	45	36	52	56	58	57	56	60

Patentanspruch

1. Biologisch abbaubare, thermoplastisch verformbare Materialien für Lebensmittelverpackungen, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus Blends aus Stärkeestern basierend auf Stärken, die einen Amylopektingehalt von 20 bis 80% aufweisen und deren Substitutionsgrad zwischen 1,5 und 2,6 liegt, und aliphatischen Polycarbonaten der Formel



wobei R_1 und R_2 Wasserstoff und geradkettige oder verzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppen sind, untereinander gleich oder unterschiedlich oder miteinander verbunden sein können und $n = 250-10\,000$ vorzugsweise $350-3000$ ist, bestehen und daß das Verhältnis von Stärkeestern zu Polyalkylencarbonat 5 : 95 bis 95 : 5 beträgt und diese Bestandteile mit einem in Bezug auf Stärkeester sekundären biokompatiblen Weichmacher, der gleichzeitig Vermittler zwischen beiden Polymerphasen ist, compoundiert sind.

2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten sekundären Weichmacher Ester von Polyolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren oder Ester von polyfunktionellen Carbonsäuren sind, wobei das Massenverhältnis von Carboxylatgruppen zu den CH -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen von 1 : 0,85 bis 1 : 4, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

3. Formmassen nach Anspruch 1 bis 2 gekennzeichnet dadurch, daß sie einen Zusatz von gesättigten Dicarbonsäuren und/oder Oxydicarbonsäuren mit 2 bis 10 C-Atomen im Verhältnis Stärkeester zu polyfunktioneller Carbonsäure wie 100 : 2 bis 1000 : 1 enthalten.

4. Formmassen nach Anspruch 1 bis 3 gekennzeichnet dadurch, daß sie für Kunststoffe übliche Füllstoffe in der Größenordnung 0—30% bezogen auf die Gesamtmasse enthalten.